

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to a hydrogen absorption material which used amorphous carbon, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]

In recent years, the technology of using hydrogen for a fuel cell, storage of heat pump and natural power sources, etc. attracts attention as clean energy. And in such hydrogen use technology, in order to emit with the occlusion of hydrogen, the hydrogen storing metal alloy has been used from the former. However, there is a problem (degradation of a repetitive characteristic) that weight of a hydrogen storing metal alloy is large, and degradation of construction material arises by repetition of occlusion/discharge, or a hydrogen storage capacity falls.

[0003]

Since it is such, by these days, the technology to which the void resulting from a crystal defect, a layer system, etc. in carbon structure is made to carry out occlusion of the hydrogen is examined using carbon system materials, such as a carbon nanotube and graphite nanofiber. The amorphous carbon material said for there to be little degradation of the repetitive characteristic of the occlusion/discharge of the especially above-mentioned hydrogen is attracting attention (for example, the patent documents 1, two references).

[0004]

[Patent documents 1]

JP,2001-106516,A

[Patent documents 2]

JP,2002-28483,A

[0005]

[Problem to be solved by the invention]

However, even if it uses the above-mentioned amorphous carbon material, it still must be said that an improvement of the repetitive characteristic of the occlusion/discharge of hydrogen is insufficient. In

the case of the above-mentioned material, this Since the storage site (site where hydrogen is held) of hydrogen, and adsorption/discharge site (site where hydrogen moves with desorption of hydrogen from a storage site) are the same, It is thought that it originates in carbon structure being destroyed by repetition of occlusion/discharge, and changing with them.

[0006]

This invention is made in order to solve above-mentioned SUBJECT, and it aims at offer of a hydrogen absorption material in which the characteristic does not deteriorate even if it repeats occlusion discharge of hydrogen, and a manufacturing method for the same while the hydrogen storage capacity per weight is large.

[0007]

[Means for solving problem]

This invention is characterized by a hydrogen absorption material comprising the following, in order to attain the above-mentioned purpose.

The 1st field that makes a subject the amorphous carbon which contains at least one metallic element among Ti, Zr, Hf, or Y.

The 2nd field that makes amorphous carbon of lower density a subject from said 1st field.

If it does in this way, while hydrogen will be stored near [which is easy to generate a hydride] the metallic elements, such as Ti, Zr, Hf, or Y, it is thought that movement of hydrogen accompanying desorption of hydrogen is preferentially performed from the 2nd field of lower density, and even if it repeats occlusion discharge of hydrogen, the characteristic does not deteriorate.

[0008]

The hydrogen absorption material of this invention has a void in the amorphous carbon which contains at least one metallic element among Ti, Zr, Hf, or Y.

If it does in this way, while hydrogen will be stored near [which is easy to generate a hydride] the metallic elements, such as Ti, Zr, Hf, or Y, it is thought that movement of hydrogen accompanying desorption of hydrogen is preferentially performed via a void, and even if it repeats occlusion discharge of hydrogen, the characteristic does not deteriorate.

[0009]

As for the content of said metallic element, in a hydrogen absorption material, it is preferred that it is 0.02-30atom%.

[0010]

Said hydrogen absorption material makes the shape of a film, and, as for said 2nd field or said void, having extended in the thickness direction of the film concerned is preferred.

[0011]

The manufacturing method of the hydrogen absorption material of this invention forms amorphous carbon containing said metallic element by vapor phase synthesis using the carbon source which contains at least one metallic element among Ti, Zr, Hf, or Y to the base material surface held to 773K or less temperature.

[0012]

The manufacturing method of the hydrogen absorption material of this invention forms amorphous

carbon containing said metallic element to a base material surface using the carbon source which contains at least one metallic element among Ti, Zr, Hf, or Y by sputtering which sets process gas pressure to not less than 1.33322 Pa.

[0013]

[Mode for carrying out the invention]

Hereafter, the hydrogen absorption material concerning this invention and the 1 embodiment of the manufacturing method are described.

[0014]

Drawing 1 is a section perspective view showing the organization of the hydrogen absorption material of this invention typically. In this figure, the column (column: pillar)-like 1st field 2 sets up many hydrogen absorption materials 10, and the 2nd field 4 intervenes between the 1st field 2 comrades at mesh shape. Here, in this embodiment, the hydrogen absorption material 10 made the shape of a film, and the 2nd field 4 has extended in the membranous thickness direction (sliding direction of drawing 1). The hydrogen absorption material 10 was being formed by vapor phase synthesis in this embodiment.

[0015]

Drawing 2 is a partial expanded sectional view of drawing 1. In this figure, the 1st field 2 contains at least one metallic element 24 among Ti, Zr, Hf, or Y in the amorphous carbon structure which the carbon atom 20 combined at random. Here, although various names, such as infinite form carbon, diamond like carbon, and glassy carbon, are conferred, these terms are not necessarily clearly distinguished from amorphous carbon. It is the solid which the shape of a network of carbon combined materially, and does not have long-distance periodic atomic arrangement like what is called a crystal structure.

[0016]

It is thought that the metallic element 24 can store hydrogen so much into the hydrogen absorption material 10 by being easy to generate a hydride and generating the hydrogen atom 22 and metal like hydride which invaded into the hydrogen absorption material 10, and a penetration type hydride. A metallic element is Ti, Zr, Hf, or Y, and these may be contained independently and may contain two or more sorts. (I think whether it is better to enumerate Ti, Zr, Hf, and Y and to replace other La, Sm, Nd, and Dy with this application with data later). As for the content of the above-mentioned metallic element to the hydrogen absorption material 10, it is preferred that it is 0.02-30atom%. If it is because there is a possibility that hydrogen cannot fully be stored as the content of a metallic element is less than 0.02 atom % and content exceeds 30 atom %, It is because there is a possibility of forming the cluster of carbide or the shape of carbide between a metallic element and a carbon atom, stopping functioning as an effective hydrogen storage site, and checking formation of the 2nd field 4 mentioned later. Content of a metallic element is more preferably made into 1-15 atom %.

[0017]

On the other hand, the 2nd field 4 consists of amorphous carbon of lower density from the 1st field 2. Here, amorphous carbon is the same as that of what was explained in the 1st field 2 of the above. Although the difference in particular of the density of the 2nd field 4 and the 1st field 2 is not limited, it is preferred that the 2nd field 4 is lower density at a rate of 10 to 40% from the 1st field 2. It is

because there is a possibility that it may be thought that it does not function as an adsorption/discharge site which the 2nd field mentions later as the difference of the density of the 2nd field and the 1st field is less than 10%, and the repetitive characteristic of the occlusion/discharge of hydrogen may deteriorate. It is because the rate of the 1st field used as the storage site of hydrogen will decrease if the difference of density exceeds 40%, so there is a possibility that a hydrogen storage capacity may decrease.

[0018]

The method of searching for the difference of the energy-absorbing according to the height of density by EELS (electron energy loss spectroscopy) as a method of measuring the difference of the density of the 1st field and the 2nd field is mentioned.

[0019]

Although the density (average value of the density of the 1st field and the 2nd field) of the whole hydrogen absorption material changes also with the content of a metallic element, it is for example, a 1.4-2.2g/[cm³] grade in the state where a metallic element is not contained. Although the rate in particular of the volume of the 1st field in the whole hydrogen absorption material and the 2nd field is not limited, when the thickness of material is about 1 micrometer, the volume of the 2nd field is about 20% or less of the volume of the 1st field in the layer part of material.

[0020]

Although the width in particular of the 2nd field 4 in the interval of the 1st field 2 comrades, i.e., the longitudinal direction of drawing 2, is not limited, it can be 1 nm - about several millimeters, for example. The width of the 2nd field becomes large, so that membranous thickness is thickened, when the hydrogen absorption material of this invention is formed by the vapor phase synthesis mentioned later.

[0021]

Thus, the 2nd field 4 is considered that it moves via the 2nd easy field 4 of movement when the hydrogen 22 stored in an about 24-metallic element storage site since it was lower density is desorbed from this storage site and moves in the inside of a hydrogen absorption material from the 1st field 2. Therefore, the storage site (the near metallic element 24 in the 1st field 2) of hydrogen differs from adsorption/discharge site (the 2nd field 4), and since it is thought that it is hard to produce change of the carbon structure by repetition of the occlusion/discharge of hydrogen, a repetitive characteristic does not deteriorate. Deadsorption of thermal and physical hydrogen can be performed at low temperature (about 600K) by incorporating a hydrogen atom from the 2nd field 4 in a hydrogen absorption material by capillarity.

[0022]

Although the 2nd field 4 explained the case where it was lower density, from the 1st field 2 by the above-mentioned embodiment, it is contained in this invention also when a void exists instead of the 2nd field 4. Also when a void exists, the hydrogen stored in the storage site of the 1st field 2 is because it is thought that adsorption/discharge is performed by moving via the easy void of movement in the inside of a hydrogen absorption material. Although the rate of the width (path) of a void and the volume of the 1st field and void is comparable as the case of the 2nd above-mentioned field, the width and the volume ratio of a void tend to increase compared with the 2nd field. This is

considered because a crevice is made without the ability to finish filling up a void with the network of a carbon to carbon bond as the width between columns spreads. The 2nd field and void may coexist.

[0023]

Since it desticks to a hydrogen atom to a membranous thickness direction when membranes are formed with the vapor phase synthetic method which is used as the hydrogen absorption material of this invention, for example, is mentioned later and the 2nd field (void) has extended in the membranous thickness direction, By providing differential pressure in membranous both sides, hydrogen trespasses upon a membranous thickness direction easily, and a hydrogen absorption reaction can be promoted. A hydrogen absorption reaction can be promoted by making hydrogen absorption perform on a film in application-of-pressure atmosphere. When using a film-like thing, it can be used carrying out the plural laminates of the film.

[0024]

Next, one embodiment of the manufacturing method of the hydrogen absorption material concerning this invention is described. First, it originating in the uneven solid phase formation from the gaseous phase on a substrate, and producing it, when the column structure shown in said drawing 1 forms a subject (this invention amorphous carbon) on a substrate by vapor phase synthesis is known well. That is, since the solid phase will be henceforth formed with the priority to this portion if solid phase formation of the subject to a substrate once becomes uneven and a portion with too much solid phase formation arises, column structure progresses.

[0025]

Therefore, in the manufacturing method of this invention, it becomes indispensable to use a vapor phase synthetic method. And what is necessary is just to make small mobility (mobility) of the subject atom adhering to a substrate, in order to develop this column structure. That is, it is because thermal movement will be carried out on a substrate, or the atom by which solid phase formation was carried out will be physically bounded off on a substrate, if the mobility of a subject atom is high, so uniform solid phase formation is promoted and it becomes difficult to produce uneven solid phase formation.

[0026]

Then, in the manufacturing method of this invention, when substrate temperature in the case of vapor phase synthesis is made into low temperature or sputtering is used in order to make atomic mobility small, the process gas pressure is made high. It is because the heat energy of the subject atom adhering to a substrate will be taken by the substrate and mobility will also become small, if substrate temperature is made into low temperature, and is because the rate of colliding with process gas and losing energy will become high before a subject atom reaches to a substrate if process gas pressure is made high.

[0027]

The vapor phase synthesis in the manufacturing method of this invention should just be the physical vapor-depositing (PVD) method, for example, vacuum deposition, sputtering, ion plating, ion beam deposition, etc. can be used for it. Although reactive sputtering etc. use the principle of PVD, they can also apply the method which used chemical vacuum evaporation together in part. Although the form of the base material used for vapor phase synthesis and construction material in particular are not limited, a silicon (Si) board can be used, for example. As a target used for vapor phase synthesis, that

by which the metallic element is contained in the carbon source for forming amorphous carbon can be used. As a carbon source, calcination graphite can be used, for example and what put the chip of the metallic element on this, or was inserted in can be carried out with the above-mentioned target.

[0028]

In the 1st manufacturing method of this invention, it is required to make substrate temperature in the case of vapor phase synthesis 773K or less. It is because it becomes impossible for the above-mentioned column structure not only not to progress enough, but to form amorphous carbon when substrate temperature exceeds 773K. Substrate temperature is preferably made 473K or less, and below ordinary temperature makes it more desirable. There is no lower limit in particular of substrate temperature, and a substrate may be water-cooled to a 0-10 ** (273-283K) grade, or it may cool to a liquid-nitrogen-temperature (77K) grade, and what is necessary is just to determine substrate temperature suitably according to performance, manufacturing conditions, etc. of a film deposition system in short.

[0029]

In the 2nd manufacturing method of this invention using sputtering, it is required for process gas pressure to be not less than 1.33322 Pa. Here, process gas is ionized within a sputtering system, it collides with a target, calculates a target atom, and is made to adhere to a substrate, and Ar is used. Since the uneven solid phase formation on the substrate described above as process gas pressure is less than 1.33322 Pa does not arise enough, the density of the 2nd field becomes high or the interval of the 1st field becomes small, The 2nd field becomes difficult to function as an adsorption/discharge site, and the repetitive characteristic of the occlusion/discharge of hydrogen deteriorates easily. Process gas pressure shall be not less than 1.99983 Pa preferably. However, since membrane formation will become difficult if process gas pressure becomes high too much, it is good to make it not exceed about 6.6661 Pa, for example.

[0030]

[Working example]

1. Production of hydrogen absorption material

The magnetron sputtering system was prepared and the Si substrate and the target were installed in this. As a target, commercial disc-like calcination graphite was made into the carbon source, and what has arranged two or more wafers of Ti of 5 mm squares, Zr, Hf, or Y to concentric circle shape was used for the surface. The Si substrate was installed in copper pedestals and kept the substrate at about 10 ** (283K) by water-cooling a pedestal. Using Ar as process gas, gas pressure was 1.99983 Pa, on the substrate, the amorphous carbon film was formed to 2-micrometer thickness, and the hydrogen absorption material (sample) was produced. The case where Ti wafer was used was made into Embodiment 1, the case where Y wafer was used was made into Embodiment 2, the case where Zr wafer was used was made into Embodiment 3, and the case where Hf wafer was used was made into Embodiment 4. Adjustment of the content of Ti (or Zr, Hf, Y) in a hydrogen absorption material was performed by changing the distance of the wafer from the center of calcination graphite. That is, since distribution of the plasma density in the case of sputtering becomes the highest in the position which only prescribed distance separated from the center of calcination graphite, the content of Ti (or Zr, Hf, Y) becomes high, so that a wafer is put on the place near this position.

[0031]

The organization photograph in Embodiment 1 is shown in drawing 3 - drawing 6. Drawing 3 and drawing 5 are the TEM (transmission electron microscope) images seen from the film face direction here, and drawing 4 is the TEM image seen from the direction (film section) vertical to a film surface. In each figure, a white portion shows the 2nd field and a black portion shows the 1st field. The TEM image was photoed with the accelerating voltage of 200 kV using the Hitachi electrolysis radiation type transmission electron microscope (form :HF-2000).

Drawing 6 is an EF (Energy Filter: energy filter) image which shows a distribution state of Ti in an observation area of the same scale as drawing 5. In drawing 6, a white portion is a field where Ti exists. A rate of density of the 2nd field and density of the 1st field was searched for by EELS (electron energy loss spectroscopy). Photography of EF image and EELS analysis were conducted using equipment by GATAN (form: Gatan Imaging Filter (GIF) model 678).

In EELS measurement, density of the 2nd field estimated it as a thing low about 10% to density of the 1st field by asking for spectral intensity of the whole EELS, and an intensity ratio of a zero loss spectrum, and calculating a shift amount (- about 1 eV) of a pi+sigma peak of carbon in a plasmon loss field further. As a result of evaluating an image acquired from 13 eV as an EF image by carrying out energy decomposition of the 28-eV energy area by a width of 3 eV, density of the 2nd field estimated it as a thing low about 10 to 40% to density of the 1st field. As a result of conducting image analysis of drawing 3 and the organization photograph (a flat surface and a section TEM photograph) of drawing 4, in Embodiment 1, a volume ratio for which the 2nd field accounts among hydrogen absorption materials was estimated at about 7%.

[0032]

As comparison, only calcination graphite was used for the target and the sample which did not make Ti or Y contain in a hydrogen absorption material was obtained. This is made into the comparative example 1. The sample in which column structure was not made to form is made into the comparative example 2 by using only calcination graphite for a target and impressing the DC bias voltage of 100V to a substrate further in the case of sputtering. using only calcination graphite for a target and using Ar80% and methane 20% of mixed gas as process gas further -- the time of membrane formation -- hydrogen -- about 40 at(s)% -- the sample made to contain is made into the comparative example 3. Except having made the Ti content in a hydrogen absorption material into 35 atom %, the sample which formed membranes on the same conditions as Embodiment 1 is made into the comparative example 4. Except substrate temperature having been 600 ** (873K), the sample which formed membranes on the same conditions as Embodiment 1 is made into the comparative example 5. Except having made process gas pressure into low pressure (0.66661 Pa), the sample which formed membranes on the same conditions as Embodiment 1 is made into the comparative example 6.

[0033]

2. Measurement of early hydrogen storage capacity

After putting each above-mentioned sample into a vacuum housing and carrying out vacuum suction to about 0.1 Pa, it was exposed to hydrogen gas of the room temperature by 0.3MPa for 1 hour, and occlusion of the hydrogen was carried out. The hydrogen storage capacity of the sample after exposure was measured by the ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) method using a Rutherford-

back-scattering measuring device. The sample was irradiated with the helium-ions (helium⁺) beam by 2300keV, and measurement was performed by measuring the spectrum in 30 scattering angles. The ERDA method is also called HFS (Hydrogen Forward Spectrometry: hydrogen forward scattering method). Next, temperature up of this sample was carried out to 773K, and the disconnection starting temperature of hydrogen was measured with the temperature-programmed-desorption gas analyser (the product made from electronic science: EMD-WA1400).

[0034]

3. Measurement of repetitive characteristic of occlusion/discharge

The hydrogen storage capacity after a four-cycle deed and the repetition of occlusion/discharge of a total of five cycles was further measured for vacuum suction and hydrogen exposure by the ERDA method in a similar manner after measurement of the above-mentioned early hydrogen storage capacity. The obtained result is shown in Table 1.

[0035]

[Table 1]

添加元素	含有量 (重量%)	基板温度 (K)	プロセスガス圧 (Pa)	水素の脱離開始温度 (K)	初期の水素吸収量 (at%)	繰り返し後の水素吸収量 (at%)
実施例1	Ti	12.5	283	1.99983	600	14.0
実施例2	Y	3.0	283	1.99983	600	16.0
実施例3	Zr	8.0	283	1.99983	600	13.6
実施例4	Hf	26.0	283	1.99983	600	12.5
比較例1	-	-	283	1.99983	600	2.0
比較例2	-	-	283	1.99983	不明	0.0
比較例3	-	-	283	1.99983	850	40.0
比較例4	Ti	35.0	283	1.99983	不明	0.2
比較例5	Ti	12.5	850	1.99983	不明	0.0
比較例6	Ti	12.5	283	0.666661	650	1.2
						0.7

[0036]

Not only an early hydrogen storage capacity can be high, but in each embodiment, the hydrogen storage capacity after a repetition of occlusion/discharge can control degradation of the repetitive characteristic of the occlusion/discharge of hydrogen highly (more than 10at%) so that clearly from Table 1. In each embodiment, the disconnection starting temperature of hydrogen is also as low as 600K, and disconnection of hydrogen tends to carry out it.

[0037]

On the other hand, the case of the comparative example 1 which does not contain Ti, Zr, Hf, or nickel, and in the case of the comparative example 2 which does not form column structure, it all has a value not only with an early hydrogen storage capacity but a low hydrogen storage capacity after a repetition of occlusion/discharge. Although the case of the comparative example 3 made hydrogen contain in a film at the time of membrane formation, the hydrogen storage capacity after a repetition serves as a low value similarly. Since it is such, the predominance of this invention which contained Ti, Zr, Hf, or nickel and in which column structure was made to form is clear.

[0038]

In the case of the comparative example 4 which made content of Ti 35 atom %, it has a value not only with an early hydrogen storage capacity but a low hydrogen storage capacity after a repetition of occlusion/discharge. In this comparative example 4, when XRD (X diffraction) was performed, it turned out that contained Ti forms carbide (TiC). Also the case of the comparative example 5 which set substrate temperature at the time of membrane formation to 850K, and in the comparative example 6 which set process gas pressure to 0.6661 Pa, it has a value not only with an early hydrogen storage capacity but a low hydrogen storage capacity after a repetition of occlusion/discharge too.

[0039]

[Effect of the Invention]

By the above explanation so that clearly the hydrogen absorption material of this invention, Since it has the 1st field that makes a subject the amorphous carbon which contains at least one metallic element among Ti, Zr, Hf, or Y, and the 2nd field that makes amorphous carbon of lower density a subject from the 1st field, While the hydrogen storage capacity per weight is large and excelling in the occlusion emission characteristic of hydrogen, degradation of the repetitive characteristic of occlusion discharge of hydrogen can be controlled.

[0040]

It can control degradation of the repetitive characteristic of occlusion discharge of hydrogen while its hydrogen storage capacity per weight is large and it is excellent in the occlusion and the emission characteristic of hydrogen, since the hydrogen absorption material of this invention has a void in the amorphous carbon which contains at least one metallic element among Ti, Zr, Hf, or Y.

[0041]

Since the manufacturing method of the hydrogen absorption material of this invention forms the amorphous carbon which contains at least one metallic element among Ti, Zr, Hf, or Y by vapor phase synthesis to the base material surface held to 773K or less temperature, While the hydrogen storage capacity per weight is large and excelling in the occlusion emission characteristic of hydrogen, degradation of the repetitive characteristic of occlusion discharge of hydrogen can be controlled.

[0042]

Since the manufacturing method of the hydrogen absorption material of this invention forms the amorphous carbon which contains at least one metallic element among Ti, Zr, Hf, or Y by sputtering which sets process gas pressure to not less than 1.33322 Pa, While the hydrogen storage capacity

per weight is large and excelling in the occlusion emission characteristic of hydrogen, degradation of the repetitive characteristic of occlusion discharge of hydrogen can be controlled.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a section perspective view showing the organization of the hydrogen absorption material of this invention.

[Drawing 2]It is a partial expanded sectional view of drawing 1.

[Drawing 3]It is a photograph substituted for drawing in which the organization of the hydrogen absorption material of this invention is shown.

[Drawing 4]It is the photograph substituted for drawing.

[Drawing 5]It is the photograph substituted for drawing.

[Drawing 6]It is the photograph substituted for drawing.

[Explanations of letters or numerals]

2 The 1st field

4 The 2nd field

10 A hydrogen absorption material

20 A carbon atom

22 A hydrogen atom

24 A metallic element

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-261632

(P2004-261632A)

(43) 公開日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int.C1. ⁷	F 1	テーマコード(参考)	
B 0 1 J 20/20	B 0 1 J 20/20	C	4 G 0 6 6
C 0 1 B 31/02	C 0 1 B 31/02	1 O 1 Z	4 G 1 4 0
C 2 2 C 28/00	C 2 2 C 28/00	Z	4 G 1 4 6
// C 0 1 B 3/00	C 0 1 B 3/00	B	5 H 0 2 7
H 0 1 M 8/04	H 0 1 M 8/04	J	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-23697 (P2003-23697)	(71) 出願人	503360115 独立行政法人 科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日	平成15年1月31日 (2003.1.31)	(74) 代理人	100110249 弁理士 下田 昭
		(72) 発明者	岩村 栄治 神奈川県川崎市多摩区宿河原3-5-24 レオパレス YOSHIKO B302 号室
		F ターム(参考)	4G066 AA02B AA04B AE20 BA03 BA31 BA42 CA38 DA01 EA20 FA17 FA35 4G140 AA48

最終頁に続く

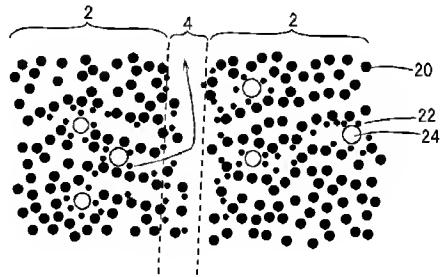
(54) 【発明の名称】 水素吸蔵材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】水素の吸蔵放出の繰り返し特性の劣化を抑制できる水素吸蔵材料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】水素吸蔵材料10は、Ti、Zr、Hf、又はYのうち少なくとも1つの金属元素24を含む非晶質炭素を主体とする第1の領域2と、第1の領域より低密度の非晶質炭素を主体とする第2の領域4とを有している。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

T_i、Z_r、H_f、又はYのうち少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素を主体とする第1の領域と、

前記第1の領域より低密度の非晶質炭素を主体とする第2の領域と
を有することを特徴とする水素吸蔵材料。

【請求項 2】

T_i、Z_r、H_f、又はYのうち少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素中に空隙を有していることを特徴とする水素吸蔵材料。

10

前記金属元素の含有量は、0.02～30原子%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の水素吸蔵材料。

【請求項 3】

前記金属元素の含有量は、0.02～30原子%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の水素吸蔵材料。

前記水素吸蔵材料は膜状をなし、前記第2の領域又は前記空隙は当該膜の厚み方向に伸びていることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の水素吸蔵材料。

【請求項 4】

前記水素吸蔵材料は膜状をなし、前記第2の領域又は前記空隙は当該膜の厚み方向に伸びていることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の水素吸蔵材料。

【請求項 5】

T_i、Z_r、H_f、又はYのうち少なくとも1つの金属元素を含む炭素源を用い、773

K以下の温度に保持した基材表面に、前記金属元素を含む非晶質炭素を気相合成により成膜することを特徴とする水素吸蔵材料の製造方法。

20

【請求項 6】

T_i、Z_r、H_f、又はYのうち少なくとも1つの金属元素を含む炭素源を用い、プロセスガス圧を1.33322Pa以上とするスパッタリングにより、基材表面に前記金属元

素を含む非晶質炭素を成膜することを特徴とする水素吸蔵材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非晶質炭素を用いた水素吸蔵材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、クリーンなエネルギーとして、燃料電池やヒートポンプ、自然エネルギーの貯蔵等に水素を利用する技術が注目されている。そして、これらの水素利用技術においては、水素の吸蔵と放出を行うために水素吸蔵合金が従来から用いられてきている。ところが、水素吸蔵合金は重量が大きく、また、吸蔵／放出の繰り返しにより材質の劣化が生じたり、水素吸蔵量が低下するという問題（繰り返し特性の劣化）がある。

30

【0003】

このようなことから、最近ではカーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバ等の炭素系材料を用い、炭素構造中の結晶欠陥や層構造等に起因する空隙に水素を吸蔵させる技術が検討されている。特に、上記した水素の吸蔵／放出の繰り返し特性の劣化が少ないといわれる非晶質炭素材料が注目されつつある（例えば、特許文献1、2参照）。

40

【0004】

【特許文献1】

特開2001-106516号公報

【特許文献2】

特開2002-28483号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記した非晶質炭素材料を用いたとしても、依然として水素の吸蔵／放出の繰り返し特性の改善は不十分であるといわざるを得ない。これは、上記材料の場合、水素の貯蔵サイト（水素が保持されるサイト）と、吸着／放出サイト（貯蔵サイトからの水素の脱着に伴って水素が移動するサイト）とが同一であるため、吸蔵／放出の繰り返しに

50

よって炭素構造が破壊等されて変化することに起因すると考えられる。

【0006】

本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、重量当りの水素吸蔵量が大きいとともに、水素の吸蔵放出を繰り返しても特性が劣化しない水素吸蔵材料及びその製造方法の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記した目的を達成するために、本発明の水素吸蔵材料は、Ti、Zr、Hf、又はYのうち少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素を主体とする第1の領域と、前記第1の領域より低密度の非晶質炭素を主体とする第2の領域とを有することを特徴とする。

10

このようにすると、水素化物を生成し易いTi、Zr、Hf、又はY等の金属元素の近傍に水素が貯蔵される一方、水素の脱着に伴う水素の移動は低密度の第2の領域から優先的に行われるを考えられ、水素の吸蔵放出を繰り返しても特性が劣化しない。

【0008】

また、本発明の水素吸蔵材料は、Ti、Zr、Hf、又はYのうち少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素中に空隙を有していることを特徴とする

このようにすると、水素化物を生成し易いTi、Zr、Hf、又はY等の金属元素の近傍に水素が貯蔵される一方、水素の脱着に伴う水素の移動は空隙を介して優先的に行われると考えられ、水素の吸蔵放出を繰り返しても特性が劣化しない。

【0009】

水素吸蔵材料においては、前記金属元素の含有量は、0.02～30原子%であることが好ましい。

20

【0010】

又、前記水素吸蔵材料は膜状をなし、前記第2の領域又は前記空隙は当該膜の厚み方向に延びていることが好ましい。

【0011】

本発明の水素吸蔵材料の製造方法は、Ti、Zr、Hf、又はYのうち少なくとも1つの金属元素を含む炭素源を用い、773K以下の温度に保持した基材表面に、前記金属元素を含む非晶質炭素を気相合成により成膜することを特徴とする。

【0012】

30

本発明の水素吸蔵材料の製造方法は、Ti、Zr、Hf、又はYのうち少なくとも1つの金属元素を含む炭素源を用い、プロセスガス圧を1.33322Pa以上とするスパッタリングにより、基材表面に前記金属元素を含む非晶質炭素を成膜することを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る水素吸蔵材料及びその製造方法の一実施の形態について説明する。

【0014】

図1は、本発明の水素吸蔵材料の組織を模式的に示す断面斜視図である。この図において、水素吸蔵材料10は、カラム（column：円柱）状の第1の領域2が多数立設しており、第1の領域2同士の間には第2の領域4が網目状に介在している。ここで、この実施形態では水素吸蔵材料10は膜状をなし、第2の領域4は膜の厚み方向（図1の上下方向）に延びている。又、この実施形態では、水素吸蔵材料10は気相合成によって成膜されたものとなっている。

40

【0015】

図2は、図1の部分拡大断面図である。この図において、第1の領域2は、炭素原子20がランダムに結合した非晶質炭素構造の中にTi、Zr、Hf、又はYのうち少なくとも1つの金属元素24を含んでいる。ここで、非晶質炭素とは、不定形炭素、ダイヤモンドライクカーボン、ガラス状炭素など様々な呼称が与えられているが、これらの用語は明確に区別されている訳ではない。物質的には炭素同士のネットワーク状の結合した固体であって、いわゆる結晶構造のように長距離の周期的原子配列をもたないものである。

50

【0016】

金属元素24は、水素化物を生成し易いものであり、水素吸蔵材料10に侵入した水素原子22と例えれば金属状水素化物や侵入型水素化物を生成することにより、水素吸蔵材料10中に水素を多量に貯蔵できるものと考えられる。金属元素は、Ti、Zr、Hf、又はYであり、これらは単独で含有してもよく、又、2種以上を含有してもよい。（今回の出願ではTi、Zr、Hf、Yを列挙し、その他のLa、Sm、Nd、Dyは後でデータとともに補充する方がよいかと思います）。水素吸蔵材料10に対する上記金属元素の含有量は、0.02～30原子%であるのが好ましい。金属元素の含有量が0.02原子%未満であると、十分に水素を貯蔵できない虞があるからであり、含有量が30原子%を超えると、金属元素と炭素原子間で炭化物あるいは炭化物状のクラスターを形成して有効な水素貯蔵サイトとして機能しなくなったり、後述する第2の領域4の形成を阻害する虞があるからである。より好ましくは、金属元素の含有量を1～15原子%とする。

10

【0017】

一方、第2の領域4は第1の領域2より低密度の非晶質炭素からなっている。ここで、非品質炭素とは上記第1の領域2において説明したものと同様である。第2の領域4と第1の領域2との密度の差は特に限定されないが、第2の領域4が第1の領域2より10～40%の割合で低密度であることが好ましい。第2の領域と第1の領域との密度の差が10%未満であると、第2の領域が後述する吸着／放出サイトとして機能しないと考えられ、水素の吸蔵／放出の繰り返し特性が劣化する虞があるからである。また、密度の差が40%を超えると、水素の貯蔵サイトとなる第1の領域の割合が少なくなるので、水素吸蔵量が減少する虞があるからである。

20

【0018】

第1の領域と第2の領域との密度の差を測定する方法としては、EELS（電子エネルギー損失分光法）により、密度の高低に応じたエネルギー吸収の差を求める方法が挙げられる。

20

【0019】

なお、水素吸蔵材料全体の密度（第1の領域と第2の領域の密度の平均値）は、金属元素の含有量によっても変化するが、金属元素を含有しない状態では例えば1.4～2.2g/cm³程度である。又、水素吸蔵材料全体における第1の領域と第2の領域の体積の割合は、特に限定されないが、材料の厚みが1μm程度の場合、材料の表層部分で第2の領域の体積が第1の領域の体積の20%以下程度である。

30

【0020】

又、第1の領域2同士の間隔、つまり図2の左右方向における第2の領域4の幅は特に限定されないが、例えば1nm～数mm程度とすることができる。なお、後述する気相合成により本発明の水素吸蔵材料を成膜した場合には、膜の厚みを厚くするほど、第2の領域の幅が大きくなる。

【0021】

このように、第2の領域4が第1の領域2より低密度であるので、金属元素24近傍の貯蔵サイトに貯蔵された水素22は、この貯蔵サイトから脱着して水素吸蔵材料内を移動する際、移動の容易な第2の領域4を介して移動すると考えられる。そのため、水素の貯蔵サイト（第1の領域2における金属元素24の近傍）と、吸着／放出サイト（第2の領域4）とが異なり、水素の吸蔵／放出の繰り返しによる炭素構造の変化が生じにくくと考えられるので、繰り返し特性が劣化しない。さらに、第2の領域4から水素原子が毛管現象によって水素吸蔵材料内に取り込まれることにより、熱的、物理的な水素の脱吸着を低温（600K程度）で行うことができる。

40

【0022】

なお、上記した実施形態では、第2の領域4が第1の領域2より低密度である場合について説明したが、第2の領域4の代わりに空隙が存在する場合も本発明に含まれる。空隙が存在する場合も、第1の領域2の貯蔵サイトに貯蔵された水素は、移動の容易な空隙を介して水素吸蔵材料内を移動することにより、吸着／放出が行われると考えられるからであ

50

る。空隙の幅（径）や、第1の領域と空隙の体積の割合は、上記した第2の領域の場合と同程度であるが、第2の領域に比べると空隙の幅や体積比は増加する傾向にある。これは、カラム間の幅が広がるに従い、炭素結合のネットワークで空隙を埋めきれずすきまができるためと考えられる。又、第2の領域と空隙が併存していてもよい。

【0023】

又、本発明の水素吸蔵材料として例えば後述する気相合成法により成膜し、第2の領域（空隙）が膜の厚み方向に延びている場合、水素原子は膜の厚み方向へ脱吸着するので、膜の両面に差圧を設けることにより水素が膜の厚み方向へ侵入し易くなり、水素吸蔵反応を促進させることができる。さらに、加圧雰囲気で膜に水素吸蔵を行わせることによって、水素吸蔵反応を促進させることができる。又、膜状のものを用いる場合、膜を複数積層して使用することができる。10

【0024】

次に、本発明に係る水素吸蔵材料の製造方法の一実施形態について説明する。まず、前記図1に示したカラム構造は、気相合成により基板上に対象物（本発明では非晶質炭素）を成膜する際、基板上での気相からの不均一な固相形成に起因して生じることがよく知られている。つまり、一旦、基板への対象物の固相形成が不均一となって固相形成が過度な部分が生じると、以後、この部分に優先的に固相が形成されるので、カラム構造が発達する。。20

【0025】

従って、本発明の製造方法においては、気相合成法を用いることが必須となる。そして、このカラム構造を発達させるためには、基板へ付着した対象物原子の移動度（mobility）を小さくすればよい。つまり、対象物原子の移動度が高いと、基板上で熱的運動をしたり、物理的に基板上に固相形成された原子を跳ね飛ばすので、均一な固相形成が促進され、不均一な固相形成が生じ難くなってしまうからである。20

【0026】

そこで、本発明の製造方法においては、原子の移動度を小さくするべく、気相合成の際の基板温度を低温にするか、又は、スパッタリングを用いた場合にはそのプロセスガス圧を高くする。基板温度を低温にすれば、基板へ付着した対象物原子の熱エネルギーが基板に奪われて移動度も小さくなるからであり、プロセスガス圧を高くすれば、対象物原子が基板へ到達する前にプロセスガスと衝突してエネルギーを失う割合が高くなるからである。30

【0027】

本発明の製造方法における気相合成は、物理的蒸着（PVD）法であればよく、例えば真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、イオンビーム蒸着等を用いることができる。又、反応性スパッタリング等、PVDの原理を用いているが一部化学的蒸着を併用した方法を適用することもできる。気相合成に用いる基材の形状、材質は特に限定されないが、例えばシリコン（Si）基板を用いることができる。又、気相合成に用いるターゲットとしては、非晶質炭素を成膜するための炭素源に金属元素が含まれているものを用いることができる。炭素源としては、例えば焼成グラファイトを用いることができ、これに金属元素のチップを載せたり嵌め込んだものを上記ターゲットとすることができる。40

【0028】

本発明の第1の製造方法においては、気相合成の際の基板温度を773K以下とすることが必要である。基板温度が773Kを超えると、上記したカラム構造が十分発達しないだけでなく、非晶質炭素が成膜できなくなるからである。基板温度は、好ましくは473K以下とし、より好ましくは常温以下とする。基板温度の下限値は特になく、基板を0～10°C（273～283K）程度まで水冷したり液体窒素温度（77K）程度まで冷却してもよく、要は成膜装置の性能や製造条件等に応じて適宜基板温度を決定すればよい。。50

【0029】

又、スパッタリングを用いる本発明の第2の製造方法においては、プロセスガス圧を1.33322Pa以上とすることが必要である。ここで、プロセスガスは、スパッタリング装置内でイオン化され、ターゲットに衝突してターゲット原子をはじき出して基板に付着

させるものであり、例えば Ar が用いられる。プロセスガス圧が 1.33322 Pa 未満であると、上記した基板上での不均一な固相形成が十分生じず、第 2 の領域の密度が高くなったり第 1 の領域同士の間隔が小さくなるため、第 2 の領域が吸着／放出サイトとして機能しにくくなり、水素の吸収／放出の繰り返し特性が劣化しやすくなる。プロセスガス圧は、好ましくは 1.99983 Pa 以上とする。但し、プロセスガス圧が高くなり過ぎると成膜が困難となるので、例えば 6.6661 Pa 程度を超えないようにするのがよい。

【0030】

【実施例】

1. 水素吸収材料の作製

マグネットロンスパッタリング装置を用意し、これに Si 基板及びターゲットを設置した。ターゲットとしては、市販の円盤状の焼成グラファイトを炭素源とし、その表面に同心円状に 5 mm 角の Ti、Zr、Hf、又は Y の小片を複数個配置したものを用いた。Si 基板は銅製の基台に設置され、基台を水冷することにより基板を約 10 °C (283 K) に保った。プロセスガスとしては Ar を用い、ガス圧を 1.99983 Pa とし、基板上に非晶質炭素膜を 2 μm 厚まで成膜して水素吸収材料（試料）を作製した。Ti 小片を用いた場合を実施例 1 とし、Y 小片を用いた場合を実施例 2 とし、Zr 小片を用いた場合を実施例 3 とし、Hf 小片を用いた場合を実施例 4 とした。なお、水素吸収材料中における Ti (又は Zr、Hf、Y) の含有量の調整は、焼成グラファイトの中心から的小片の距離を変化させることで行った。つまり、スパッタリングの際のプラズマ密度の分布は、焼成グラファイトの中心から所定距離だけ離れた位置で最も高くなるので、この位置に近い所に小片を置くほど Ti (又は Zr、Hf、Y) の含有量が高くなる。

10

20

【0031】

実施例 1 における組織写真を図 3～図 6 に示す。ここで、図 3、図 5 は膜面方向から見た TEM (透過型電子顕微鏡) 像であり、図 4 は膜面に垂直な方向 (膜断面) から見た TEM 像である。各図において、白い部分が第 2 の領域を示し、黒い部分が第 1 の領域を示す。TEM 像は、口立製作所製電解放射型透過電子顕微鏡 (型式: HF-2000) を用いて加速電圧 200 kV で撮影した。

又、図 6 は、図 5 と同じスケールの観察領域における Ti の分布状態を示す EF (Energy Filter: エネルギーフィルタ) 像である。図 6 において、白い部分が Ti の存在する領域である。さらに、EELS (電子エネルギー損失分光法) により、第 2 の領域の密度と第 1 の領域の密度の割合を求めた。EF 像の撮影と EELS 分析は、GATAN 社製装置 (型式: Gatan Imaging Filter (GIF) model 678) を用いて行った。

30

EELS 測定では、EELS 全体のスペクトル強度とゼロロススペクトルの強度比を求め、さらにプラズモンロス領域における炭素の $\pi + \sigma$ ピークのシフト量 (~ 1 eV 程度) を求めることで、第 2 の領域の密度が第 1 の領域の密度に対して約 10 % 低いものと見積もられた。また、EF 像として、13 eV から 28 eV のエネルギー領域を 3 eV の幅でエネルギー分解して得られた像を評価した結果、第 2 の領域の密度が第 1 の領域の密度に対して約 10 ~ 40 % 低いものと見積もられた。なお、図 3、図 4 の組織写真 (平面及び断面 TEM 写真) を画像解析した結果、実施例 1 において、水素吸収材料のうち第 2 の領域が占める体積割合は約 7 % と見積もられた。

40

【0032】

比較として、ターゲットに焼成グラファイトのみを用い、Ti 又は Y を水素吸収材料中に含有させなかった試料を得た。これを比較例 1 とする。又、ターゲットに焼成グラファイトのみを用い、さらに、スパッタリングの際に基板に 100 V の直流バイアス電圧を印加することにより、カラム構造を形成させなかった試料を比較例 2 とする。ターゲットに焼成グラファイトのみを用い、さらに、プロセスガスとして Ar 80 % とメタン 20 % の混合ガスを用いて、成膜時に水素を約 40 at % 含有させた試料を比較例 3 とする。水素吸収材料中の Ti 含有量を 35 原子 % とした以外は、実施例 1 と同一条件で成膜した試料を

50

比較例4とする。基板温度を600°C(873K)とした以外は、実施例1と同一条件で成膜した試料を比較例5とする。プロセスガス圧を低圧(0.66661Pa)とした以外は、実施例1と同一条件で成膜した試料を比較例6とする。

【0033】

2. 初期の水素吸蔵量の測定

上記各試料を真空容器に入れ、0.1Pa程度まで真空引きした後、0.3MPaで室温の水素ガスに1時間暴露し、水素を吸蔵させた。暴露後の試料の水素吸蔵量を、ラザフォード後方散乱測定装置を用いたERDA(Elastic Recoil Detection Analysis)法により測定した。測定は、ヘリウムイオン(He^+)ビームを2300keVで試料に照射し、散乱角30度でのスペクトルを測定して行った。なお、ERDA法は、HFS(Hydrogen Forward Spectrometry:水素前方散乱法)ともいわれる。次に、この試料を773Kに昇温し、昇温脱離ガス分析装置(電子科学製:EMD-WA1400)により水素の脱離開始温度を測定した。

10

【0034】

3. 吸蔵／放出の繰り返し特性の測定

上記した初期の水素吸蔵量の測定後、同様にして真空引き及び水素暴露をさらに4サイクル行い、合計5サイクルの吸蔵／放出の繰り返し後の水素吸蔵量をERDA法により測定した。得られた結果を表1に示す。

【0035】

20

【表1】

	添加元素	含有量 (重量%)	基板温度 (K)	プロセスガス圧 (Pa)	水素の脱離開始温度 (K)	初期の水素吸蔵量 (at%)	繰り返し後の水素吸蔵量 (at%)
実施例1	Ti	12.5	283	1,999,83	600	14.0	13.0
実施例2	Y	3.0	283	1,999,83	600	16.0	16.0
実施例3	Zr	8.0	283	1,999,83	600	13.6	13.2
実施例4	Hf	26.0	283	1,999,83	600	12.5	10.8
比較例1	-	-	283	1,999,83	600	2.0	5.0
比較例2	-	-	283	1,999,83	不明	0.0	0.0
比較例3	-	-	283	1,999,83	850	40.0	0.0
比較例4	Ti	35.0	283	1,999,83	不明	0.2	0.1
比較例5	Ti	12.5	850	1,999,83	不明	0.0	0.0
比較例6	Ti	12.5	283	0,666,61	650	1.2	0.7

10

20

30

40

【0036】

表1から明らかなように、各実施例においては、初期の水素吸蔵量が高いだけでなく、吸蔵／放出の繰り返し後の水素吸蔵量も高く(10 at%以上)、水素の吸蔵／放出の繰り返し特性の劣化を抑制することができる。又、各実施例においては、水素の脱離開始温度も600Kと低く、水素の脱離がし易い。

【0037】

一方、Ti、Zr、Hf、又はNiを含有しない比較例1の場合と、カラム構造を形成しない比較例2の場合は、いずれも初期の水素吸蔵量だけでなく、吸蔵／放出の繰り返し後の水素吸蔵量が低い値となっている。又、比較例3の場合は、成膜時に水素を膜中に含有させたが、繰り返し後の水素吸蔵量は同様に低い値となっている。このようなことから、

50

T_i、Z_r、H_f、又はN_iを含有し、カラム構造を形成させた本発明の優位性が明らかである。

【0038】

又、T_iの含有量を35原子%とした比較例4の場合は、初期の水素吸蔵量だけでなく、吸蔵／放出の繰り返し後の水素吸蔵量が低い値となっている。この比較例4では、XRD(X線回折)を行ったところ、含有しているT_iが炭化物(T_iC)を形成していることがわかった。成膜時の基板温度を850Kとした比較例5の場合と、プロセスガス圧を0.6661Paとした比較例6の場合も、やはり初期の水素吸蔵量だけでなく、吸蔵／放出の繰り返し後の水素吸蔵量が低い値となっている。

【0039】

10

【発明の効果】

以上の説明で明らかなように、本発明の水素吸蔵材料は、T_i、Z_r、H_f、又はYのうち少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素を主体とする第1の領域と、第1の領域より低密度の非晶質炭素を主体とする第2の領域とを有するので、重量当りの水素吸蔵量が大きく、水素の吸蔵放出特性に優れるとともに、水素の吸蔵放出の繰り返し特性の劣化を抑制できる。

【0040】

又、本発明の水素吸蔵材料は、T_i、Z_r、H_f、又はYのうち少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素中に空隙を有しているので、重量当りの水素吸蔵量が大きく、水素の吸蔵及び放出特性に優れるとともに、水素の吸蔵放出の繰り返し特性の劣化を抑制できる。

20

【0041】

本発明の水素吸蔵材料の製造方法は、773K以下の温度に保持した基材表面にT_i、Z_r、H_f、又はYのうち少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素を気相合成により成膜するので、重量当りの水素吸蔵量が大きく、水素の吸蔵放出特性に優れるとともに、水素の吸蔵放出の繰り返し特性の劣化を抑制できる。

【0042】

本発明の水素吸蔵材料の製造方法は、プロセスガス圧を1.33322Pa以上とするスパッタリングにより、T_i、Z_r、H_f、又はYのうち少なくとも1つの金属元素を含む非晶質炭素を成膜するので、重量当りの水素吸蔵量が大きく、水素の吸蔵放出特性に優れるとともに、水素の吸蔵放出の繰り返し特性の劣化を抑制できる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水素吸蔵材料の組織を示す断面斜視図である。

【図2】図1の部分拡大断面図である。

【図3】本発明の水素吸蔵材料の組織を示す図面代用写真である。

【図4】同図面代用写真である。

【図5】同図面代用写真である。

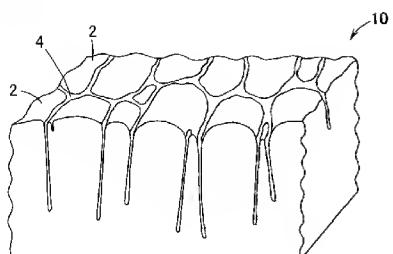
【図6】同図面代用写真である。

【符号の説明】

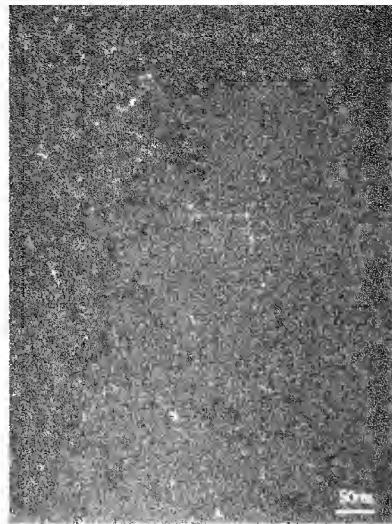
2	第1の領域
4	第2の領域
10	水素吸蔵材料
20	炭素原子
22	水素原子
24	金属元素

40

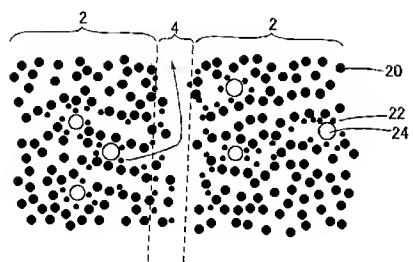
【図 1】



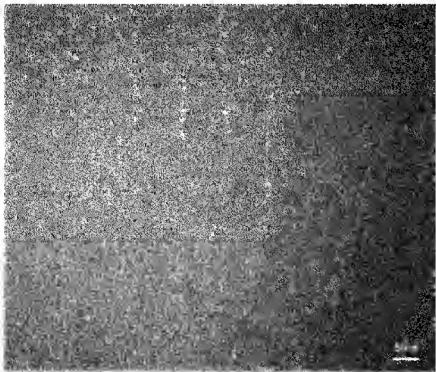
【図 3】



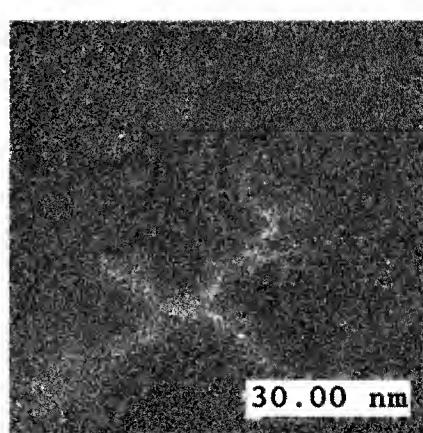
【図 2】



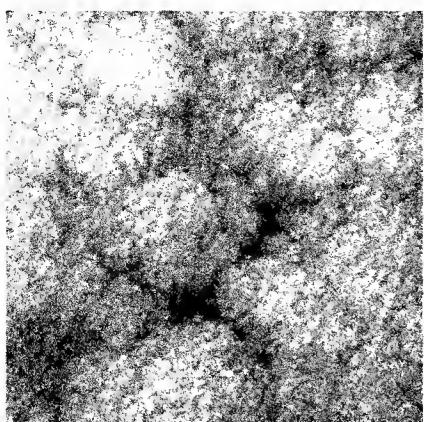
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA16 AA19 AB07 AC28B AD02 AD32 BA02 BC08 BC10
BC23 BC32A BC32B BC38A BC38B
5H027 AA02 BA14